



Z 333, 1

Bild 1. Quantitative Trennung von ca. 500 mg (Oxyd) eines Ceriterden-Gemisches. Säule:  $l = 55$  cm;  $\varnothing = 1,1$  cm. Nalcate HCR,  $\text{NH}_4$ -Form,  $K = 0,25\text{--}0,50$  mm. Nitritriessigsäure 0,5 proz.;  $p_{\text{H}}$  siehe Bild. Durchflußgeschwindigkeit 0,5 cm/min; Fraktionen = 250 cm<sup>3</sup>

Bei höheren  $p_{\text{H}}$ -Werten tritt zu starke Elution ein.  $p_{\text{H}} 6$  gibt zwar noch eine gute Anreicherung, aber die Trennung ist der bei niedrigeren  $p_{\text{H}}$ -Werten weit unterlegen. Ebenso zwecklos ist es in  $p_{\text{H}}$ -Bereichen unterhalb 1,8 zu arbeiten, da hier die Durchsätze zu gering werden. Die Nitritriessigsäure, die sich der Citronensäure und auch anderen Aminopolyessäuren gegenüber als überlegen erwiesen hat<sup>1)</sup>, ist

offenbar mit durch die Eigenschaft der Bildung verschiedener Komplexe besonders geeignet, die Cerit-Erden quantitativ zu trennen. Als quantitative Trennung wägbarer Mengen war bisher nur die Abtrennung des La durch ein Ionenaustauscherverfahren beschrieben<sup>4)</sup>. Eingegangen am 26. März 1956 [Z 333]

### Zur quantitativen Trennung geringer Mengen Seltener Erden aus Uran-Spaltprodukten

Von Dr. L. HARTINGER und Prof. Dr. L. HOLLECK  
Chemisches Institut der Hochschule in Bamberg

Die Eignung der Nitritriessigsäure zur Trennung sehr kleiner Mengen Seltener Erden — von Bruchteilen eines mg bis zu Trägermengen — wurde untersucht. Die Trennung in Säulen mit sehr feinkörnigem oder „kolloidalem“ Austauscher verläuft bei Einhalten günstiger Bedingungen — auch ohne die Berücksichtigung von Elutions- $p_{\text{H}}$ -Werten, wie sie von uns zur Trennung größerer Mengen ermittelt wurden<sup>5)</sup> — ohne Schwierigkeiten quantitativ. Bei solchen kleinen Mengen ist die Absorptions-schicht am Säulenkopf so dünn, daß sie sich während der Wanderung so weit auseinanderzieht, daß eine vollkommene Trennung möglich ist.

In einer Säule von 59 em Länge und einem Durchmesser von 0,6 cm, die mit Seltenern Erden (aus der Uran-Spaltung stammend) — das Cer wurde vorher entfernt — bei einem Trägerzusatz von 10 mg beladen war, konnten bei  $p_{\text{H}} 5,1$  Nd und Pr noch nicht getrennt werden, während bei  $p_{\text{H}} 4,14\text{--}4,20$  Y, Sm (Pm), Nd und Pr quantitativ getrennt erscheinen. Es mag bemerkenswert erscheinen, daß bei diesem Versuch ziemlich grobkörniger Austauscher (0,25–0,5 mm) verwendet wurde, was eine große Durchflußgeschwindigkeit erlaubte, ohne daß die Elutionslösung durchgedrückt oder durchgesaugt werden mußte.

Prof. Dr. F. Straßmann, Mainz, an dessen Institut die Untersuchungen mit radioaktiven Seltenern Erden ausgeführt wurden, danken wir bestens für sein freundliches Entgegenkommen.

Eingegangen am 21. Februar 1956 [Z 334]

<sup>4)</sup> F. T. Fitch u. D. S. Russell, Analytic. Chem. 23, 1469 [1951].  
<sup>5)</sup> L. Holleck u. L. Hartinger, s. vorstehende Mitteilg., diese Ztschr. 68, 411 [1956].

### Stellung des Ytriums bei der Austauschertrennung von Ytter-Erden mit Nitritriessigsäure als Elutionsmittel

Von Prof. Dr. L. HOLLECK  
und Dr. L. HARTINGER

Chemisches Institut der Hochschule in Bamberg

Die Seltenen Erden haben mit wachsender Ordnungszahl eine geringere Affinität zum Austauscher (bei nur geringer Abstufung) und werden stärker komplex gebunden. Dies hat zur Folge, daß Trennungen von Ytter-Erden bei tieferen  $p_{\text{H}}$ -Werten vorgenommen werden müssen als solche von Cerit-Erden. Die Ytter-Erden werden bei  $p_{\text{H}}$ -Werten, bei denen Cerit-Erden schon quantitativ getrennt werden<sup>1)</sup>, erst angereichert. Trennungsschwerpunkt kann auch das Auftreten des Ytriums im Bereich der schwer trennbaren Elemente Erbium, Holmium und Dysprosium sein. Bei unseren Untersuchungen an Yttererden-Gemischen mit Nitritriessigsäure als Elutionsmittel tritt nun überraschenderweise das Ytrium in den Endfraktionen auf.

Eine Verschiebung in Richtung der leichteren Seltenen Erden ist wohl schon von einer Reihe der klassischen Trennungsverfahren her bekannt. Auch bei den Austauschertrennungen von Spedding und Dye<sup>2)</sup> sind die Reihenfolgen der Elution in Abhängigkeit vom  $p_{\text{H}}$ -Wert Dy-Tb-Y und Dy-Y-Tb, dagegen konnten Ketelle und Boyd<sup>3)</sup>, die ebenfalls mit Citronensäure arbeiteten, keine Verschiebung beobachten. Bei Bestimmung der Komplexitätskonstanten der Seltenen Erden mit Äthylendiamin-tetraessigsäure haben Wheelwright, Spedding und Schwarzenbach<sup>4)</sup> gefunden, daß in dieser Komplexreihe das Y seinen Platz zwischen Dy und Tb hat.

Da die von uns verwendeten Erden-Gemische kein Europium und Samarium enthielten, war zwar nicht genau festzustellen, an welcher Stelle das Ytrium unter diesen Bedingungen einzuordnen ist; eine Probe, der Neodym und Praseodym zugewandt war, zeigte aber das Y zwischen dem Gadolinium und den zugesetzten Cerit-Erden liegend. Die Einordnung dürfte zwischen dem Gd und Eu vorzunehmen sein.

Die Analysen der Lanthaniden wurden spektralphotometrisch, durch Messung der Extinktionsmaxima der markantesten Absorptionsbanden, ausgeführt<sup>5)</sup>.

Eingegangen am 21. Februar 1956 [Z 335]

<sup>1)</sup> L. Holleck u. L. Hartinger, s. vorstehende Mitteilg., diese Ztschr. 68, 411 [1956].  
<sup>2)</sup> F. H. Spedding u. J. L. Dye, J. Amer. chem. Soc. 72, 5350 [1950].

<sup>3)</sup> B. H. Ketelle u. G. E. Boyd, ebenda 69, 2800 [1947]; 73, 1862 [1951].

<sup>4)</sup> E. J. Wheelwright, F. H. Spedding u. G. Schwarzenbach, ebenda 75, 4196 [1953].

<sup>5)</sup> L. Holleck u. L. Hartinger, diese Ztschr. 67, 648 [1955].